

CLIPPEDIMAGE= JP410116631A
PAT-NO: JP410116631A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10116631 A
TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY
PUBN-DATE: May 6, 1998
INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TANAKA, MITSUTOSHI
KONDO, KOICHI
ISHIZUKA, HIROSHI
KATO, MIKIHICO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUJI FILM SELLTEC KK
FUJI PHOTO FILM CO LTD

N/A
N/A

APPL-NO: JP08272575

APPL-DATE: October 15, 1996

INT-CL_(IPC): H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having high capacity and an excellent charge and discharge cycle characteristic.

SOLUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode 5 and a negative electrode 4 containing material capable of reversibly storing and discharging lithium, nonaqueous electrolyte 6 containing lithium salt, and a separator 3, the nonaqueous electrolyte 6 contains cyclic carbonate, chain carbonate, and cyclic ether of 0.1% by volume or more and 7% by volume or less, moisture content is 1ppm or more and 50ppm or less, and free acid portion as HF is 2ppm or more and 100ppm or less.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

H_2O 1 to 50 ppm
 HF 2 to 100 ppm

3 to 150 ppm
total
 $H_2O + HF$ conc

JPO
Website
Translation
attached

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-116631

(43)公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

A
Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平8-272575

(22)出願日 平成8年(1996)10月15日

(71)出願人 596148593

富士フイルムセルテック株式会社
宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 田中 光利

宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地
富士フイルムセルテック株式会社内

(72)発明者 近藤 浩一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 高橋 敬四郎 (外2名)

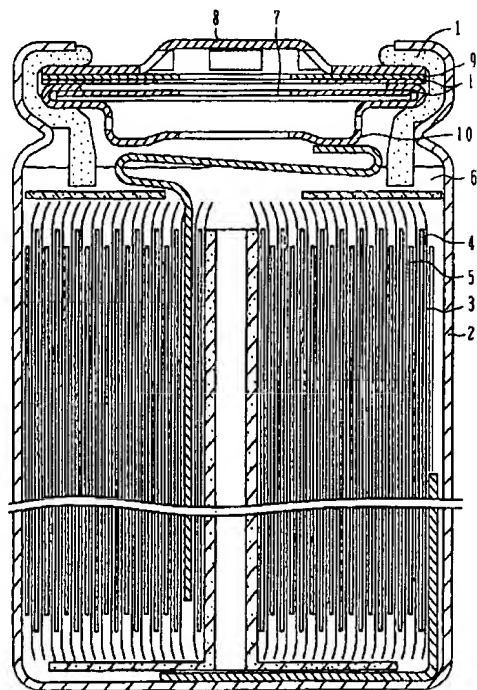
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 高容量で良好な充放電サイクル特性を有する非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極(5)及び負極(4)、リチウム塩を含む非水電解質(6)、セパレーター(3)から成る非水電解質二次電池に於いて、該非水電解質が環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルと0.1体積%以上7体積%以下の環状エーテルを含み、含水率が1ppm以上50ppm以下かつ遊離酸分がHFとして2ppm以上100ppm以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。



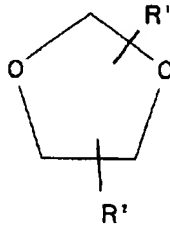
【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成る非水電解質二次電池に於いて、該非水電解質が環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルと0.1体積%以上7体積%以下の環状エーテルを含み、含水率が0.5 ppm以上50ppm以下かつ遊離酸分がHFとして2ppm以上100ppm以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 該非水電解質の含有するリチウム塩がLiPF₆及びLiBF₄を含むことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 該環状エーテルが、下記一般式(1)で表されることを特徴とする請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池。

【化1】



$$M^1 \quad M^2 \quad p \quad M^4 \quad q \quad M^6 \quad r$$

(式中、M¹、M²は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sbから選ばれる少なくとも一種、M⁴はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種、M⁶はO、S、Teから選ばれる少なくとも一種、p、qは各々0.001~10、rは1.00~50の数字を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、充放電サイクル特性に優れた高容量非水電解質二次電池に関し、特に充放電サイクル性に優れた電解液と、放電容量の大きな負極材料を用いた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池の充放電サイクル安定性に非水電解液の組成が大きく影響することが知られており、例えば、特開平8-64240号公報では、特定量範囲の環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとエーテルからなる混合溶媒にリチウム塩としてトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを用いたものが提案されている。

【0003】また、特開平8-130036号公報では、負極に高放電容量の金属の複合酸化物を用い、非水電解質にエチレンカーボネートと鎖状炭酸エステル等の混合溶媒を用いることが提案されている。

【0004】これらの提案は有る程度の改良効果は示すものの、サイクル安定性を確保するために、電極材料が※50

*式中R¹、R²はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数8以下のアルキル基を表す。

【請求項4】 該環状エーテルのR¹、R²が水素原子又は炭素数4以下のアルキル基であることを特徴とする請求項3に記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 該電解液中の環状炭酸エステルの含有量が5体積%以上30体積%以下、鎖状炭酸エステルの含有量が60体積%以上90体積%以下であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 該電解液中の環状炭酸エステルの含有量が15体積%以上26体積%以下、鎖状炭酸エステルの含有量が71体積%以上85体積%以下、環状エーテルの含有量が0.3体積%以上5体積%以下であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 該負極材料の少なくとも一種が、一般式(2)で示されることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

20

*

一般式(2)

※本来有している放電容量を目減りさせる状況を大きくは改良していない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高放電容量と充放電サイクル安定性の両立をはかり、高容量かつサイクル安定性の優れた非水二次電池を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、非水電解液の特定の溶媒組成、特に環状エーテル類の存在と含水率及び遊離酸分の制御が上記課題の解決に著しい効果のあることを発見し本発明に至った。

【0007】本発明の課題は、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成る非水電解質二次電池に於いて、該非水電解質が環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルと0.1体積%以上7体積%以下の環状エーテルを含み、含水率が0.5 ppm以上50ppm以下かつ遊離酸分がHFとして2ppm以上100ppm以下であることを特徴とする非水電解質二次電池により解決された。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明においては、以下の形態を用いることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0009】(1)リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電

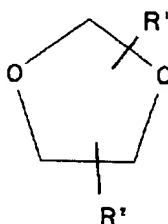
質、セパレーターから成る非水電解質二次電池に於いて、該非水電解質が環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルと0.1体積%以上7体積%以下の環状エーテルを含み、含水率が0.5 ppm以上50ppm以下かつ遊離酸分がHFとして2ppm以上100ppm以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【0010】(2) 該非水電解質の含有するリチウム塩がLiPF₆及びLiBF₄を含むことを特徴とする項1に記載の非水電解質二次電池。

【0011】(3) 該環状エーテルが、下記一般式(1)で表されることを特徴とする項1又は2に記載の非水電解質二次電池。

【0012】

【化2】



$M^1 M^2 p M^4 q M^6 r$

(式中、M¹、M²は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sbから選ばれる少なくとも一種、M⁴はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種、M⁶はO、S、Teから選ばれる少なくとも一種、p、qは各々0、01～10、rは1、00～50の数字を表す。)

【0018】以下、本発明の一実施形態による非水二次電池の構成について、詳細に説明する。

【0019】本発明の非水二次電池に用いる非水電解液は、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルと0.1体積%以上7体積%以下の環状エーテルを含み、含水率が0.5 ppm以上50ppm以下かつ遊離酸分がHFとして2ppm以上100ppm以下であることを特徴としている。電解液溶媒の環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル及び環状エーテルは、それぞれを単独に用いる場合も、組み合わせて用いる場合も従来より知られている。また、一般に電解液中の含水量や遊離酸性分を減らすことが二次電池の充放電安定性を改良することも知られている。しかしながら、0.1体積%以上7体積%以下の環状エーテルを含み、含水率が0.5 ppm以上50ppm以下かつ遊離酸分がHFとして2ppm以上100ppm以下に制御することが著しいサイクル安定化効果を有し、特に後に述べる負極材料を用いたときには高容量とサイクル安定性の両立がはかれることは新しい発見である。

【0020】本発明で用いることのできる環状炭酸エステルとしては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンテンカーボネート、※50

* 式中R¹、R²はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数8以下のアルキル基を表す。

【0013】(4) 該環状エーテルのR¹、R²が水素原子又は炭素数4以下のアルキル基であることを特徴とする項3に記載の非水電解質二次電池。

【0014】(5) 該電解液中の環状炭酸エステルの含有量が5体積%以上30体積%以下、鎖状炭酸エステルの含有量が60体積%以上90体積%以下であることを特徴とする項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【0015】(6) 該電解液中の環状炭酸エステルの含有量が15体積%以上26体積%以下、鎖状炭酸エステルの含有量が71体積%以上85体積%以下、環状エーテルの含有量が0.3体積%以上5体積%以下であることを特徴とする項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【0016】(7) 該負極材料の少なくとも一種が、一般式(2)で示されることを特徴とする項1～6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

20 【0017】

*

一般式(2)

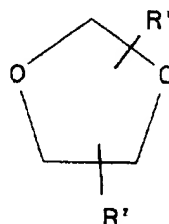
※2,3-ペンテンカーボネートを挙げることができる。これらの中でエチレンカーボネートが特に好ましい。

【0021】鎖状炭酸エステルとしては、炭素数が3～8である鎖状の炭酸エステルを用いることができる。これらの中で、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネートが好ましい。特に好ましいのは、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートである。ジメチルカーボネートとジエチルカーボネートは併用してもよい。

【0022】本発明において用いることのできる環状エーテルとしては、例えばテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、トリオキサン及びこれらの誘導体を挙げることができる。より好ましくは、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン及びこれらの誘導体、最も好ましくは、次の一般式(1)で表される1,3-ジオキソラン及びその誘導体である。

【0023】

【化3】



【0024】式中R¹、R²はそれぞれ同一であっても異

なってもよく、水素原子または炭素数8以下のアルキル基を表す。より好ましくは水素原子又は炭素数4以下のアルキル基、特に好ましくは水素原子、メチル基またはエチル基である。例えば、1,3-ジオキソラン、2-メチル-1,3-ジオキソラン、2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、2-エチル-1,3-ジオキソラン、4-エチル-1,3-ジオキソラン、2-メチル-4-エチル-1,3-ジオキソラン、等を挙げることができる。

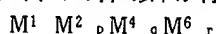
【0025】本発明の非水電解質での各溶媒の混合比率は、環状炭酸エステルが5～30体積%、鎖状炭酸エステルが60～90体積%、環状エーテルが0.1～7体積%である場合が好ましい。より好ましくは環状炭酸エステルが10～28体積%、鎖状炭酸エステルが67～88体積%、環状エーテルが0.2～6体積%の混合比率である。特に好ましくは環状炭酸エステルが15～26体積%、鎖状炭酸エステルが71～85体積%、環状エーテルが0.3～5体積%の場合である。

【0026】本発明の非水電解質には、他にγ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルスルホキシド、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリウム、リン酸トリエステル、トリメトキシエタン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン等の非プロトン性の有機溶媒を加えることができる。

【0027】本発明の非水電解質に使用できる支持塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどのLi塩を挙げることが出来、これらの一種または二種以上を混合して使用することができる。なかでも LiBF_4 または LiPF_6 の使用が好ましい。更には LiBF_4 と LiPF_6 を組み合わせて用いるのが好ましい。

【0028】支持塩の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2～3モルが好ましい。これらの電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、電極材料の量や電池のサイズにより適宜きめることができる。

【0029】本発明の電解質が含有する水分量はできるだけ少ないのが望ましい。含水量が50ppm以下が好ましく、40ppm以下がより好ましく、30ppm以下が特に*



式中、 M^1 、 M^2 は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sbから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはSi、Ge、Sn、P、B、Alであり、特に好ましくはSi、Sn、P、B、Alである。 M^4 はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、S ※50

*好ましい。水分量の下限は低い方が望ましいが0.5 ppm以下に制御するのは困難である。含水量を少なくするには、電解質を作製するときに用いる有機溶媒や支持電解質を予め十分に脱水しておくとともに、作製時の雰囲気低湿度の状態に保つことが必要である。電解質作製の雰囲気は、露点をマイナス40℃以下、より好ましくはマイナス50℃以下に設定するのがよい。作製した電解質は同じ低湿度の雰囲気下で保存するのが好ましい。水分量は通常のカールフィッシャー水分測定装置で測定することができる。

【0030】本発明の遊離酸分は100ppm以下が好ましく、80ppm以下がより好ましく、60ppm以下が特に好ましい。下限は低い方が好ましいが、2ppm以下にするのはコスト的に困難である。本発明においては遊離酸分はHFである。HFは支持電解質の原料として未反応分が持ち込まれる場合と、支持電解質が水分の存在下で分解して生成される場合とがある。従って、支持塩の精製と水分の除去が遊離酸分を減少させるのに効果的である。遊離酸分は、ブロムチモールブルーを指示薬とし、0.1規定NaOH水溶液を用いて中和滴定して測定する方法等により決めることができる。

【0031】以下、本発明の非水電解質二次電池を作るための他の材料と製造方法について詳述する。本発明の非水電解質二次電池に用いられる正・負極は、正極合剤あるいは負極合剤を集電体上に塗設して作ることが出来る。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極活性物質あるいは負極材料のほか、それぞれに導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。

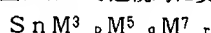
【0032】本発明で用いられる負極材料は、電池組み込み時に主として非晶質であることが好ましい。ここで言う主として非晶質とはCuKα線を用いたX線回折法で2θ値で20°から40°に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくはCuKα線を用いたX線回折で2θ値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2θ値で20°以上40°以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0033】本発明で用いられる負極材料は下記一般式(2)で表されることが好ましい。

一般式(2)

※r、Baから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはK、Cs、Mg、Caで、特に好ましくはCs、Mgである。 M^6 はO、S、Teから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはO、Sであり、特に好ましくはOである。p、qは各々0.001～10であり、好まし

くは0.01~5であり、特に好ましくは0.01~2である。rは1.00~50であり、好ましくは1.00~26であり、特に好ましくは1.02~6である。M¹、M²の価数は特に限定されることなく、単独価数であっても、各価数の混合物であっても良い。またM¹、M²、M⁴の比はM²およびM⁴がM¹に対して0.001~10モル当量の範囲において連続的に変化*



式中、M³はSi、Ge、Pb、P、B、Alから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはSi、Ge、P、B、Alであり、特に好ましくはSi、P、B、Alである。M⁵はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはCs、Mgで、特に好ましくはMgである。M⁷はO、Sから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはOである。p、qは各々0.001~10であり、好ましくは0.01~5であり、さらに好ましくは0.01~1.5であり、特に好ましくは0.7~1.5である。rは1.00~50であり、好ましくは1.00~26であり、特に好ましくは1.02~6である。

【0036】本発明の負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}O_{3.65}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Na_{0.2}O_{3.7}、SnAl_{0.4}B_{0.3}P_{0.5}Rb_{0.2}O_{3.4}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.4}O_{3.65}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Ge_{0.05}O_{3.85}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}Ge_{0.02}O_{3.83}、SnAl_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}O_{3.2}、SnAl_{0.3}B_{0.5}P_{0.2}O_{2.7}、SnAl_{0.3}B_{0.5}P_{0.2}O_{2.7}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.3}Ba_{0.08}Mg_{0.08}O_{3.26}、SnAl_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.28}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}O_{3.6}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}O_{3.7}、

【0037】SnAl_{0.5}B_{0.4}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.65}、SnB_{0.5}P_{0.5}Li_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.05}、SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.05}、SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.03}、SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.03}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.65}、SnB_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.03}、SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.1}O_{3.05}、SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.2}O₃、SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.06}O_{3.07}、SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.14}O_{3.03}、SnPBa_{0.08}O_{3.58}、SnPK_{0.1}O_{3.55}、SnPK_{0.05}Mg_{0.05}O_{3.58}、SnPCs_{0.1}O_{3.55}、

【0038】SnPBa_{0.08}F_{0.08}O_{3.54}、SnPK_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.55}、SnPK_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.53}、SnPCs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.55}、SnPCs_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.53}、Sn_{1.1}Al_{0.4}※50

*させることができ、それに応じM⁶の量(一般式(2)において、rの値)も連続的に変化する。

【0034】上記に挙げた化合物の中でも、本発明においてはM¹がSnである場合が好ましく、一般式(3)で表される。

【0035】

一般式(3)

※B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}F_{0.08}O_{3.54}、Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Li_{0.1}K_{0.1}Ba_{0.1}F_{0.1}O_{3.65}、Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.34}、Sn_{1.1}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.23}、Sn_{1.1}Al_{0.4}PK_{0.05}O_{4.23}、Sn_{1.4}Al_{0.5}B_{0.3}P_{0.4}Cs_{0.2}O_{3.5}、Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}O_{3.68}、Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}F_{0.08}O_{3.64}、Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Mg_{0.04}Ba_{0.04}O_{3.68}、Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.3}P_{0.5}Ba_{0.08}O_{3.58}、

【0039】Sn_{1.3}Al_{0.3}B_{0.3}P_{0.4}Na_{0.2}O_{3.3}、Sn_{1.3}Al_{0.2}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.2}O_{3.4}、Sn_{1.3}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.2}O_{3.6}、Sn_{1.4}Al_{0.4}PK_{0.2}O_{4.6}、Sn_{1.4}Al_{0.2}Ba_{0.1}PK_{0.2}O_{4.45}、Sn_{1.4}Al_{0.2}Ba_{0.2}PK_{0.2}O_{4.6}、Sn_{1.4}Al_{0.4}Ba_{0.2}PK_{0.2}Ba_{0.1}F_{0.2}O_{4.9}、Sn_{1.4}Al_{0.4}PK_{0.3}O_{4.65}、Sn_{1.5}Al_{0.2}PK_{0.2}O_{4.4}、Sn_{1.5}Al_{0.4}PK_{0.1}O_{4.65}、Sn_{1.5}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.63}、Sn_{1.5}Al_{0.4}PCs_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{4.63}、SnSi_{0.5}Al_{0.1}B_{0.2}P_{0.1}Ca_{0.4}O_{3.1}、SnSi_{0.4}Al_{0.2}B_{0.4}O_{2.7}、SnSi_{0.5}Al_{0.2}B_{0.1}P_{0.1}Mg_{0.1}O_{2.8}、

【0040】SnSi_{0.6}Al_{0.2}B_{0.2}O_{2.8}、SnSi_{0.5}Al_{0.3}B_{0.4}P_{0.2}O_{3.55}、SnSi_{0.5}Al_{0.3}B_{0.4}P_{0.5}O_{4.30}、SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.3}O_{3.25}、SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Ba_{0.2}O_{2.95}、SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Ca_{0.2}O_{2.95}、SnSi_{0.6}Al_{0.4}B_{0.2}Mg_{0.1}O_{3.2}、SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.3}P_{0.1}O_{3.05}、SnSi_{0.6}Al_{0.2}Mg_{0.2}O_{2.7}、SnSi_{0.6}Al_{0.2}Ca_{0.2}O_{2.7}、SnSi_{0.6}Al_{0.2}P_{0.2}O₃、SnSi_{0.8}Al_{0.2}O_{2.9}、SnSi_{0.8}Al_{0.3}B_{0.2}P_{0.2}O_{3.85}、SnSi_{0.8}B_{0.2}O_{2.9}、

【0041】SnSi_{0.8}Ba_{0.2}O_{2.8}、SnSi_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}、SnSi_{0.8}Ca_{0.2}O_{2.8}、SnSi_{0.8}P_{0.2}O_{3.1}、Sn_{0.9}Mn_{0.3}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.1}Rb_{0.1}O_{2.95}、Sn_{0.9}Fe_{0.3}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.1}Rb_{0.1}O_{2.95}、Sn_{0.8}Pb_{0.2}Ca_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}、Sn_{0.3}Ge_{0.7}Ba_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}、Sn_{0.9}Mn_{0.1}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}、Sn

0.2 Mn_{0.8} Mg_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}, Sn_{0.7} Pb_{0.3} Ca_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}, Sn_{0.2} Ge_{0.8} Ba_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}

【0042】負極材料は、例えば焼成されて得られる。上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0043】本発明の負極材料への軽金属挿入量は、その軽金属の析出電位に近似するまででよいが、例えば、負極材料当たり50～700モル%が好ましいが、特に、100～600モル%が好ましい。その放出量は挿入量に対して多いほど好ましい。軽金属の挿入方法は、電気化学的、化学的、熱的方法が好ましい。電気化学的方法は、正極活物質に含まれる軽金属を電気化学的に挿入する方法や軽金属あるいはその合金から直接電気化学的に挿入する方法が好ましい。化学的方法は、軽金属との混合、接触あるいは有機金属、例えば、ブチルリチウム等と反応させる方法がある。電気化学的方法、化学的方法が好ましい。該軽金属はリチウムあるいはリチウムイオンが特に好ましい。

【0044】本発明においては、以上示したような一般式(2)、(3)で示される化合物を主として負極材料として用いることにより、より充放電サイクル特性の優れた、かつ高い放電電圧、高容量で安全性が高く、電流特性が優れた非水電解質二次電池を得ることができる。本発明において、特に優れた効果を得ることができるのはSnを含有し且つSnの価数が2価で存在する化合物を負極材料として用いることである。Snの価数は化学滴定操作によって求めることができる。例えばPhysics and Chemistry of Glasses Vol.8 No.4 (1967)の165

頁に記載の方法で分析することができる。また、Snの固体核磁気共鳴(NMR)測定によるナイトシフトから決定することも可能である。例えば、幅広測定において金属Sn(0価のSn)はSn(CH₃)₄に対して7000ppm付近と極端に低磁場にピークが出現するのに対し、SnO(=2価)では100ppm付近、SnO₂(=4価)では-600ppm付近に出現する。このように同じ配位子を有する場合ナイトシフトが中心金属であるSnの価数に大きく依存するので、119 Sn-NMR測定で求められたピーク位置で価数の決定が可能となる。

【0045】本発明の負極材料に各種化合物を含ませることができる。例えば、遷移金属(Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、ランタノイド系金属、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg)や周期表17族元素(F、Cl)を含ませることができる。また電子伝導性をあげる各種化合物(例えば、Sb、In、Nbの化合物)のドーパントを含んでもよい。添加する化合物の量は0～2

0モル%が好ましい。

【0046】本発明における一般式(2)、(3)で示される酸化物を主体とする複合酸化物の合成法は焼成法、溶液法いずれの方法も採用することができる。

【0047】例えば焼成法について詳細に説明するとM¹化合物、M²化合物とM⁴化合物(M¹、M²は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sb、M⁴はMg、Ca、Sr、Ba)を混合し、焼成せしめればよい。Sn化合物としてはたとえばSnO、SnO₂、Sn₂O₃、Sn₃O₄、Sn₇O₁₃・H₂O、Sn₈O₁₅、水酸化第一錫、オキシ水酸化第二錫、亜錫酸、碲酸第一錫、燐酸第一錫、オルト錫酸、メタ錫酸、パラ錫酸、弗化第一錫、弗化第二錫、塩化第一錫、塩化第二錫、ピロリン酸第一錫、リン化錫、硫化第一錫、硫化第二錫、等を挙げることができる。

【0048】Si化合物としてはたとえばSiO₂、SiO、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン等の有機珪素化合物、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシシラン化合物、トリクロロハイドロシラン等のハイドロシラン化合物を挙げることができる。

【0049】Ge化合物としてはたとえばGeO₂、GeO、ゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド等のアルコキシゲルマニウム化合物等を挙げることができる。

【0050】Pb化合物としてはたとえばPbO₂、PbO、Pb₂O₃、Pb₃O₄、硝酸鉛、炭酸鉛、蠟酸鉛、酢酸鉛、四酢酸鉛、酒石酸鉛、鉛ジエトキシド、鉛ジイソプロポキシド等を挙げることができる。

【0051】P化合物としてはたとえば五酸化リン、オキシ塩化リン、五塩化リン、三塩化リン、三臭化リン、トリメチルリン酸、トリエチルリン酸、トリプロピルリン酸、ピロリン酸第一錫、リン酸ホウ素等を挙げることができる。

【0052】B化合物としてはたとえば三二酸化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、炭化ホウ素、ほう酸、ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリプロピル、ほう酸トリブチル、リン化ホウ素、リン酸ホウ素等を挙げることができる。

【0053】Al化合物としてはたとえば酸化アルミニウム(α-アルミナ、β-アルミナ)、ケイ酸アルミニウム、アルミニウムトリイソプロポキシド、亜テールル酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ホウ化アルミニウム、リン化アルミニウム、リン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ほう酸アルミニウム、硫化アルミニウム、硫酸アルミニウム、ホウ化アルミニウム等を挙げることができる。

【0054】Sb化合物としてはたとえば三酸化二アンチモン、トリフェニルアンチモン等を挙げることができる。

【0055】Mg、Ca、Sr、Ba化合物としては、
 各々の酸化塩、水酸化塩、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩、
 硝酸塩、アルミニウム化合物等を挙げることができる。

【0056】焼成条件としては、昇温速度として昇温速度
 毎分4℃以上2000℃以下であることが好ましく、
 さらに好ましくは6℃以上2000℃以下である。特に
 好ましくは10℃以上2000℃以下であり、かつ焼成
 温度としては250℃以上1500℃以下であることが
 好ましく、さらに好ましくは350℃以上1500℃以下
 であり、特に好ましくは500℃以上1500℃以下
 であり、かつ焼成時間としては0.01時間以上100
 時間以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.
 5時間以上70時間以下であり、特に好ましくは1時間
 以上20時間以下であり、かつ降温速度としては毎分2
 ℃以上10⁷℃以下であることが好ましく、さらに好ま
 しくは4℃以上10⁷℃以下であり、特に好ましくは6
 ℃以上10⁷℃以下であり、特に好ましくは10℃以上
 10⁷℃以下である。

【0057】本発明における昇温速度とは「焼成温度
 (℃表示)の50%」から「焼成温度(℃表示)の80
 %」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明
 における降温速度とは「焼成温度(℃表示)の80%」
 から「焼成温度(℃表示)の50%」に達するまでの温
 度降下の平均速度である。

【0058】降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成
 炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよ
 い。またセラミックスプロセス(技報堂出版 1
 987)217頁記載のgun法・Hammer-An
 vil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマス
 プレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超
 急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンド
 ブック(丸善 1991)172頁記載の単ローラー
 法、双ローラ法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶融
 する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物
 を連続的に取り出してもよい。焼成中に溶融する材料の
 場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0059】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が
 5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性
 ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アル
 ギン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられ
 る。

【0060】本発明で用いられる一般式(2)、(3)
 で示される化合物の平均粒子サイズは0.1~60μm
 が好ましく、1.0~30μm が特に好ましく、2.0
 ~20μm がさらに好ましい。所定の粒子サイズにする
 には、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例え
 ば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、
 衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェット
 ミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメ
 タノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に
 応

じて行うことが出来る。所望の粒径とするためには分級
 を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はな
 く、篩、風力分級機、水ひなどを必要に応じて用いるこ
 とができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができ
 る。

【0061】本発明で用いられるより好ましいリチウム
 含有遷移金属酸化物正極材料としては、リチウム化合物
 /遷移金属化合物(ここで遷移金属とは、Ti、V、C
 r、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少
 なくとも1種)の合計のモル比が0.3~2.2になる
 ように混合して合成することが好ましい。本発明で用い
 られるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極
 材料としては、リチウム化合物/遷移金属化合物(こ
 こで遷移金属とは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niか
 ら選ばれる少なくとも1種)の合計のモル比が0.3~
 2.2になるように混合して合成することが好ましい。

【0062】本発明で用いられるとくに好ましいリチウ
 ム含有遷移金属酸化物正極材料とは、Li_xQO_y(こ
 こでQは主として、その少なくとも一種がCo、Mn、
 Ni、V、Feを含む遷移金属、x=0.2~1.2、
 y=1.4~3)であることが好ましい。Qとしては遷
 移金属以外にAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、S
 b、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量
 は遷移金属に対して0~30モル%が好ましい。

【0063】本発明で用いられるさらに好ましいリチウ
 ム含有金属酸化物正極材料としては、Li_xCoO₂、
 Li_xNiO₂、Li_xMnO₂、Li_xCo_aNi
 1-aO₂、Li_xCo_bV_{1-b}O₂、Li_xCo_bFe
 1-bO₂、Li_xMn₂O₄、Li_xMn_cCo_{2-c}O
 4、Li_xMn_cNi_{2-c}O₄、Li_xMn_cV_{2-c}O
 4、Li_xMn_cFe_{2-c}O₄(ここでx=0.02~
 1.2、a=0.1~0.9、b=0.8~0.98、
 c=1.6~1.96、z=2.01~2.3)があげ
 られる。

【0064】本発明で用いられる最も好ましいリチウム
 含有遷移金属酸化物正極材料としては、Li_xCoO
 2、Li_xNiO₂、Li_xMnO₂、Li_xCo_aN
 i1-aO₂、Li_xMn₂O₄、Li_xCo_bV_{1-b}O
 2(ここでx=0.02~1.2、a=0.1~0.
 9、b=0.9~0.98、z=2.01~2.3)が
 あげられる。ここで、上記のx値は、充放電開始前の値
 であり、充放電により増減する。

【0065】本発明で使用出来る導電性の炭素化合物と
 しては、構成された電池において、化学変化を起こさな
 い電子伝導性材料であれば何でもよい。具体例として
 は、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石
 油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソ
 フェーズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工
 黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファー
 ネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラッ

ク、ランアブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチ、ポリアセン等をあげることが出来る。これらの中では、グラファイトやカーボンブラックが好ましい。

【0066】炭素系以外の導電剤として、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウィスカー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物等を単独またはこれらの混合物を必要に応じて含ませることが出来る。

【0067】導電剤の合剤層への添加量は、負極材料または正極材料に対し6〜50重量%であることが好ましく、特に6〜30重量%であることが好ましい。カーボンや黒鉛では、6〜20重量%であることが特に好ましい。

【0068】本発明で用いる電極合剤を保持するための結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーの一種またはこれらの混合物を用いることが出来る。好ましい結着剤としては、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸Na、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPPDM)、スルホン化EPPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。

【0069】これらの結着剤は単独または混合して用いることが出来る。その結着剤の添加量は、少ないと電極合剤の保持力・凝集力が弱くまたサイクル性が悪く、多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位重量あたりの容量が減少し、さらに導電性が低下し、容量は減少する。結着剤の添加量は、特に限定されないが、1〜30重量%が好ましく、特に2〜10重量%が好ましい。

【0070】本発明の負極合剤または正極合剤ペーストの調整は、水系で行うことが好ましい。

【0071】合剤ペーストの調整は、まず活物質および導電剤を混合し、結着剤(樹脂粉体のサスペンションまたはエマルジョン(ラテックス)状のもの)および水を加えて混練混合し、引続いて、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシェイカー、サンドミル等の攪拌混合機、分散機で分散して行うことが出来る。

【0072】調整された正極活物質や負極活物質の合剤ペーストは、集電体の上に塗布(コート)、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布は種々の方法で行うことが出来るが、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることが出来る。ブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1〜100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤ペーストの液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることが出来る。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、塗布層の厚みは、乾燥後圧縮された状態で、1〜2000μmが特に好ましい。

【0073】ペレットやシートの水分除去のための乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができ、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせで用いることが出来る。温度は80〜350℃の範囲が好ましく、特に100〜250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることが充放電サイクル性の点で好ましい。

【0074】シート状の電極合剤の圧縮は、一般に採用されているプレス方法を用いることが出来るが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、10kg/cm²〜3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1〜50m/分が好ましい。プレス温度は、室温〜200℃が好ましい。

【0075】本発明で利用できる正極及び負極の支持体即ち集電体は、材質として、正極にはアルミニウム、ス

ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、負極には銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、形態としては、箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、金網である。特に、正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔が好ましい。

【0076】本発明で利用できるセパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられ、形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとテフロン[®]の混合体、ポリエチレンとテフロン[®]の混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が0.01~1 μ m、厚みが5~50 μ mの微孔性フィルムが好ましい。

【0077】図1は、シリンダー型電池の一例を示す断面図である。電池の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれにも適用できる。電池は、ペレット、シート状あるいはセパレーター3と共に巻回した電極シート4、5を電池缶2に挿入し、缶と電極を電気的に接続し、電解液6を注入し封口して形成する。リング11を備えた内部フタ体10がポリプロピレン製ガスケット1を介して電池缶2の上部口に嵌合し、正極端子を兼ねる正極キャップ8を上部に露出させる。この時、安全弁7（防爆弁体）を封口板として用いることができる。更に電池の安全性を保証するためにPTC素子9を用いるのが好ましい。

【0078】本発明で利用できる有底電池外装缶は材質としてニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板（SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等）、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板（同上）、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。

【0079】該シート状の合剤電極は、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続し、電解質を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC（正温度係数）素子等が用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法

あるいは封口板亀裂方法を利用することが出来る。また、充電機に過充電や過放電対策を組み込んだ回路を具備させても良い。

【0080】電解質は、全量を1回で注入してもよいが、2段階以上に分けて行うことが好ましい。2段階以上に分けて注入する場合、それぞれの液は同じ組成でも、違う組成（例えば、非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入した後、前記溶媒より粘度の高い非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入）でも良い。また、電解質の注入時間の短縮等のために、電池缶を減圧（好ましくは500~1 torr、より好ましくは400~10 torr）したり、電池缶に遠心力や超音波をかけることを行ってもよい。

【0081】缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることが出来る。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム等の金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることが出来る。封口用シール剤は、アスファルト等の従来から知られている化合物や混合物を用いることが出来る。

【0082】本発明で利用できるガスケットは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0083】本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。

【0084】本発明の電池は必要に応じて複数本を直列及び/または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び/または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路（各電池及び/または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有する回路）を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路（DC-DCコンバータ等）を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらに、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数

等の表示機能を設けても良い。

【0085】本発明の電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【0086】

【実施例】以下に具体例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0087】〔正極合剤ペーストの作成〕正極活物質の LiCoO_2 を次のようにして作った。炭酸リチウムと四酸化三コバルトとを3:2のモル比で混合したものをアルミナるつぼにいれ、空气中、毎分2℃で750℃に昇温し4時間仮焼した後、さらに毎分2℃の速度で900℃に昇温しその温度で8時間焼成し、その後粉砕して LiCoO_2 の粒子粉末を作成した。作成した LiCoO_2 粒子は、中心粒子サイズが5 μm 、洗浄品50gを100mlの水に分散した時の分散液の電導度は0.6mS/m、pHは10.1、窒素吸着法による比表面積は0.42m²/gであった。この LiCoO_2 粒子200gとアセチレンブラック10gとを、ホモジナイザーで混合し、続いて結着剤として2-エチルヘキシルアクリレートとアクリル酸とアクリロニトリルの共重合体の水分散物（固形分濃度50重量%）8gと、濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液を60gを加え混練混合し、さらに水50gを加え、ホモジナイザーで攪拌混合し、正極合剤ペーストを作成した。

【0088】〔負極合剤ペーストの作成〕 $\text{SnGe}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.35}$ （一酸化錫6.7g、ピロリン酸錫10.3g、三酸化二硼素1.7g、炭酸カリウム0.7g、酸化マグネシウム0.4g、二酸化ゲルマニウム1.0gを乾式混合し、アルミナ製るつぼに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で1100℃まで昇温し、1100℃で12時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し焼成炉より取り出したものを集め、ジェットミルで粉砕したもの（平均粒径4.5 μm 、CuK α 線を用いたX線回折法において2 θ 値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2 θ 値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られなかった。）200gと、導電剤（人造黒鉛）30gとをホモジナイザーで混合し、さらに結着剤として濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶*

*液50g、ポリフッ化ビニリデン10gとを加え混合したものとさらに水を30g加え混練混合し、負極合剤ペーストF-1を作成した。ポリフッ化ビニリデンは約0.1 μm の微粒子を用いた。

【0089】負極合剤ペーストF-2は、市販の石油コークス（日本ペトロレウム社製、PCR）を230g用い、濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液50g、ポリフッ化ビニリデン10gとを加え混合したものと水を30g加えさらに混練混合して作った。

【0090】〔正極および負極電極シートの作成〕上記で作成した正極合剤ペーストをブレードコーターで厚さ30 μm のアルミニウム箔集電体の両面に、塗布量400g/m²、圧縮後のシートの厚みが280 μm になるように塗布し、乾燥した後、ローラープレス機で圧縮成型し所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作成した。さらにドライボックス（露点：-50℃以下の乾燥空気）中で遠赤外線ヒーターにて充分脱水乾燥し、正極シートを作成した。

【0091】同様に、負極合剤ペーストF-1とF-2を20 μm の銅箔集電体に塗布し、上記正極シート作成と同様の方法で、圧縮後のシートの厚みが90 μm である負極シートA、Bをそれぞれ作成した。

【0092】〔電解質調整〕アルゴン雰囲気、200ccの細口のポリプロピレン容器に80mlの炭酸ジエチル（DEC）を入れ、これに液温が30℃を越えないように注意しながら、20mlの炭酸エチレン（EC）を少量ずつ溶解した。次にこの混合溶媒に、支持塩として0.469gの LiBF_4 、14.43gの LiPF_6 を液温が30℃を越えないように注意しながら、上記の順番で、上記混合溶媒に少量ずつ溶解した。得られた電解質は比重1.135で無色透明の液体であった。水分は18ppm（京都電子製 商品名MKC-210型カールフィシャー水分測定装置で測定）、遊離酸分は20ppm（ブロムチモールブルーを指示薬とし、0.1規定NaOH水溶液を用いて中和滴定して測定）であった。この電解質を比較用のC-1とする。

【0093】更にDECとECの後にエーテル類を下表1に従って混合する以外は電解質C-1と同様にして本実施例による電解質Aを作った。尚、電解質の調整は、十分に脱水した薬品及び容器を用い、ドライブース（露点マイナス60℃の乾燥空気）内で行った。下表1において支持塩は電解質C-1と同じものは併用と記載、組成の異なるものは表の下に記載した。

【0094】

【表1】

電解質の組成

電解質 の番号	DEC量 ml	EC量 ml	添加溶媒種	添加量 ml	支持塩	水分量 ppm	遊離酸分 ppm
C-1	80	20	なし	0	併用	8	20
C-2	80	20	1,3-ジオキソラン	0.01	併用	8	20

(11)

特開平10-116631

19						20	
A-1	80	20	同上	0.1	併用	8	20
A-2	79.8	19.9	同上	0.3	併用	8	20
A-3	79.6	19.9	同上	0.5	併用	8	20
A-4	78	19.5	同上	2.5	併用	8	20
A-5	77.6	19.4	同上	3.0	併用	8	20
A-6	76	19	同上	5.0	併用	8	20
A-7	74.5	18.5	同上	7.0	併用	8	20
A-8	95	5	同上	0.1	併用	8	20
A-9	70	30	同上	0.1	併用	8	20
A-10	78	19.5	テトラヒドロフラン	2.5	併用	8	20
A-11	79.6	19.9	テトラヒドロピラン	0.5	併用	8	20
A-12	78	19.5	1,3-ジオキササン	2.5	併用	8	20
A-13	78	19.5	1,4-ジオキササン	2.5	併用	8	20
A-14	78	19.5	1,3-ジオキサソラン	2.5	単独*1	8	20
C-3	78	19.5	同上	2.5	併用	60	120
C-4	72	18	同上	10	併用	8	20
C-5	80	20	なし	0	単独*1	8	20
C-6	80	20	1,3-ジオキサソラン	0.01	単独*1	8	20

単独*1は、LiPF₆のみを15.19g用いた。

【0095】〔シリンダー電池の作成〕図1に示すよう20*密度5mA/cm²、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧2.8Vの条件で充放電し、放電容量およびサイクル寿命を求めた。

【0097】それぞれの電池のサイクル性（充放電1回目に対する300回目容量の割合）を表2に示す。放電容量は、電池番号1と21を100としたときの相対値として示す。

【0098】

【表2】

【0096】上記の方法で作成した電池について、電流*

電池番号	負極シート	電解質番号	放電容量	サイクル性
1 比較電池	A	C-1	100	68
2 同上	A	C-2	100	69
3 本実施例電池	A	A-1	100	80
4 同上	A	A-2	100	82
5 同上	A	A-3	100	82
6 同上	A	A-4	99	86
7 同上	A	A-5	99	84
8 同上	A	A-6	99	82
9 同上	A	A-7	98	78
10 同上	A	A-8	100	74
11 同上	A	A-9	99	78
12 同上	A	A-10	98	73
13 同上	A	A-11	98	71
14 同上	A	A-12	98	75
15 同上	A	A-13	98	72
16 同上	A	A-14	99	82
17 比較電池	A	C-3	91	59
18 同上	A	C-4	96	69
19 同上	A	C-5	100	67
20 同上	A	C-6	100	67

21		22	
21	同上	B	C-1
22	本実施例電池	B	A-4
23	同上	B	A-14
24	比較電池	B	C-5

【0099】比較電池番号17は、電解質C-3の水分量が60ppmであり、遊離酸分が120ppmである。それに対し、本実施例では、水分量が8ppmであり、遊離酸分が20ppmである電解質を用いた電池を作成した。電解質の水分量及び遊離酸分が少ない方が放電容量及びサイクル性が大きく、良好な結果が得られた。電解質の水分量は50ppm以下が好ましく、遊離酸分は100ppm以下が好ましい。ただし、水分量を0.5ppm以下に制御することが困難であり、遊離酸分を2ppm以下に制御することはコスト的に困難である。従って、電解質は、水分量が0.5ppm以上50ppm以下、かつ遊離酸分が2ppm以上100ppm以下であることが好ましい。

【0100】比較電池番号1、2、19、20、21、24は、全て電解質に環状エーテルが0.01体積%以下しか入っていない。比較電池番号18は、電解質に環状エーテルが10体積%入っている。それに対し、本実施例による電池番号3～16、22、23は、電解質に環状エーテルが0.1～7.0体積%入っている。本実施例による電池は、サイクル性が大きく良好である。電解質は、0.1体積%以上7体積%以下の環状エーテルを含むことが好ましい。その場合、環状エーテルの他、環状炭酸エステルが5～30体積%、鎖状炭酸エステルが60～90体積%であることが好ましい。特に好ましくは、環状炭酸エステルが15～26体積%、鎖状炭酸エステルが71～85体積%、環状エーテルが0.3～5体積%の混合比率である。

*【0101】本実施例の電池番号16は、電解質A-14に指示塩としてLiPF₆のみを用いた。それに対し、本実施例による電池番号6は、電解質A-4に支持塩としてLiBF₄とLiPF₆を併用した。LiBF₄とLiPF₆を併用した方が、サイクル性が大きくなり良好である。電解質は、支持塩としてLiBF₄とLiPF₆を含むことが好ましい。

【0102】

【発明の効果】本発明のように、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルと特定量の環状エーテルを用い、水分量と遊離酸分を規定した電解液を用いると放電容量とサイクル性の両立した非水二次電池を作ることができる。特にこの効果は、負極に所定の酸化物を用いると大きい。

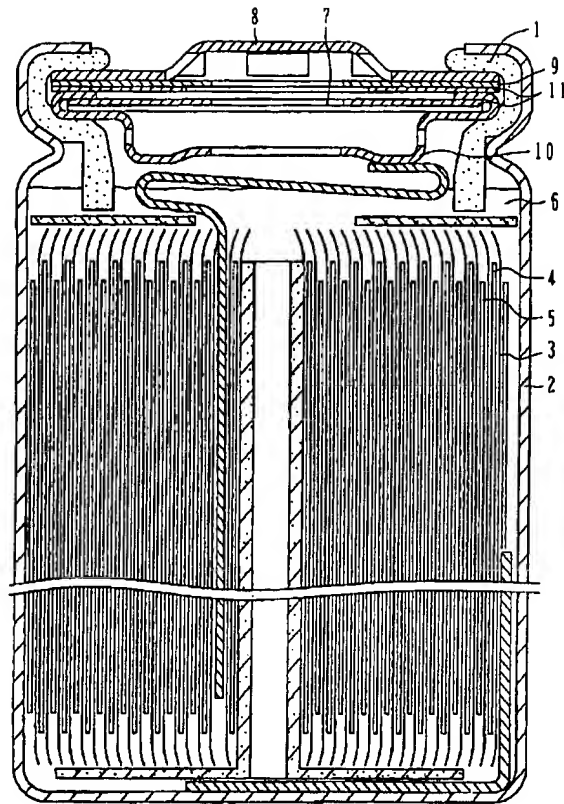
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例に使用したシリンダー型電池の断面図を示す。

【符号の説明】

- 1 ポリアプロピレン製ガスケット
- 2 負極端子を兼ねる負極缶（電池缶）
- 3 セパレーター
- 4 負極シート
- 5 正極シート
- 6 非水電解液
- 7 防爆弁体
- 8 正極端子を兼ねる正極キャップ
- 10 内部フタ体
- 11 リング

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 石塚 弘
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
 フィルム株式会社内

(72)発明者 加藤 三紀彦
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
 フィルム株式会社内

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

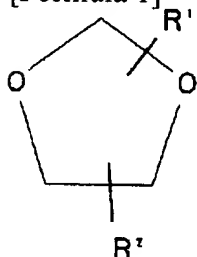
[Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery to which a water content is characterized [this nonaqueous electrolyte] by 2 ppm or more being 100 ppm or less by the amount of [50 ppm or less and] free acid as HF more than 0.5 ppm an annular carbonate, a chain-like carbonate, and more than 0.1 volume % including the cyclic ether below 7 volume % in the positive electrode which contains the material in which occlusion exudation is possible in reversible for a lithium and a negative electrode, the nonaqueous electrolyte containing lithium salt, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery that consists of a separator.

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by the lithium salt which this nonaqueous electrolyte contains containing LiPF₆ and LiBF₄.

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 or 2 to which this cyclic ether is characterized by what is expressed with the following general formula (1).

[Formula 1]



Even if it is the same respectively the inside R1 and R2 of a formula, it may differ, and it expresses a hydrogen atom or an eight or less-carbon number alkyl group.

[Claim 4] R1 of this cyclic ether, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 3 characterized by R2 being a hydrogen atom or a four or less-carbon number alkyl group.

[Claim 5] A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in any 1 term of the claims 1-4 to which the content of the annular carbonate in this electrolytic solution is characterized by the content of a chain-like carbonate being below 90 volume % more than 60 volume % below 30 volume % more than 5 volume %.

[Claim 6] A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in any 1 term of the claims 1-4 to which the content of a chain-like carbonate is characterized by the content of below 85 volume % and cyclic ether being below 5 volume % more than 0.3 volume % by the content of the annular carbonate in this electrolytic solution more than 71 volume % below 26 volume % more than 15 volume %.

[Claim 7] A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in any 1 term of the claims 1-6 to which a kind is characterized by the thing of this negative-electrode material shown by the general formula (2) at least.

M1 M2 pM4 qM6 r General formula (2)

the inside of a formula, M1, and M2 -- difference -- Si, germanium, Sn, Pb, P, and B -- it is chosen out

of aluminum and Sb -- at least -- a kind and M4 it is chosen out of Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, calcium, Sr, and Ba -- at least -- a kind and M6 it is chosen out of O, S, and Te -- at least -- a kind, p, and q Each 0.001-10r The number of 1.00-50 is expressed.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using the electrolytic solution excellent in especially charge-and-discharge cycle nature, and the negative-electrode material with a big electric discharge capacity about the high capacity nonaqueous electrolyte rechargeable battery excellent in the charge-and-discharge cycle property.

[0002]

[Description of the Prior Art] What used the trifluoromethane sulfonic-acid lithium for the mixed solvent which it is known that composition of nonaqueous electrolyte will influence greatly the charge-and-discharge cycle stability of nonaqueous electrolyte rechargeable batteries, such as a lithium ion rechargeable battery, conventionally, for example, consists of the annular carbonate, the chain-like carbonate, and the ether of the amount domain of specialization in JP,8-64240,A as lithium salt is proposed.

[0003] Moreover, in JP,8-130036,A, using the multiple oxide of the metal of high electric discharge capacity for a negative electrode, and using mixed solvents, such as ethylene carbonate and a chain-like carbonate, for nonaqueous electrolyte is proposed.

[0004] Although the enhancement effect of the grade which these proposals have is shown, in order to secure a cycle stability, the electrode material is not improving greatly the status of making the electric discharge capacity which it originally has losing in weight.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is offering the non-water rechargeable battery which aimed at coexistence of high electric discharge capacity and a charge-and-discharge cycle stability, and was excellent in high capacity and the cycle stability.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention persons discovered that the control for specific solvent composition of nonaqueous electrolyte especially presence of cyclic ether, a water content, and a free acid had a remarkable effect in a resolution of the above-mentioned technical problem, and resulted in this invention.

[0007] In the positive electrode which contains the material in which occlusion exudation is possible in reversible for a lithium and a negative electrode, the nonaqueous electrolyte containing lithium salt, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery that consists of a separator, as for the technical problem of this invention, this nonaqueous electrolyte was solved for the water content more than 0.5 ppm an annular carbonate, a chain-like carbonate, and more than 0.1 volume % by the nonaqueous electrolyte rechargeable battery to which a part for 50 ppm or less and a free acid is characterized by 2 ppm or more being 100 ppm or less as HF including the cyclic ether below 7

[0008]

[Embodiments of the Invention] In this invention, although the following gestalt can be used, this invention is not limited to these.

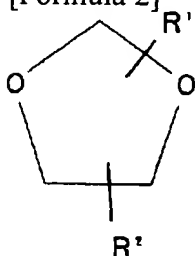
[0009] (1) The nonaqueous electrolyte rechargeable battery to which a water content is characterized [this nonaqueous electrolyte] by 2 ppm or more being 100 ppm or less by the amount of [50 ppm or less and] free acid as HF more than 0.5 ppm an annular carbonate, a chain-like carbonate, and more than 0.1 volume % including the cyclic ether below 7 volume % in the positive electrode which contains the material in which occlusion exudation is possible in reversible for a lithium and a negative electrode, the nonaqueous electrolyte containing lithium salt, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery that consists of a separator.

[0010] (2) A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in the term 1 characterized by the lithium salt which this nonaqueous electrolyte contains containing LiPF₆ and LiBF₄.

[0011] (3) The term 1 to which this cyclic ether is characterized by what is expressed with the following general formula (1), or a nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in 2.

[0012]

[Formula 2]



Even if it is the same respectively the inside R1 and R2 of a formula, it may differ, and it expresses a hydrogen atom or an eight or less-carbon number alkyl group.

[0013] (4) R1 of this cyclic ether, and a nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in the term 3 characterized by R2 being a hydrogen atom or a four or less-carbon number alkyl group.

[0014] (5) A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in any 1 term of the terms 1-4 to which the content of the annular carbonate in this electrolytic solution is characterized by the content of a chain-like carbonate being below 90 volume % more than 60 volume % below 30 volume % more than 5 volume %.

[0015] (6) A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in any 1 term of the terms 1-4 to which the content of a chain-like carbonate is characterized by the content of below 85 volume % and cyclic ether being below 5 volume % more than 0.3 volume % by the content of the annular carbonate in this electrolytic solution more than 71 volume % below 26 volume % more than 15 volume %.

[0016] (7) A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in any 1 term of the terms 1-6 to which a kind is characterized by the thing of this negative-electrode material shown by the general formula (2) at least.

[0017]

M1 M2 pM4 qM6 r General formula (2)

the inside of a formula, M1, and M2 -- difference -- Si, germanium, Sn, Pb, P, and B -- it is chosen out of aluminum and Sb -- at least -- a kind and M4 it is chosen out of Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, calcium, Sr, and Ba -- at least -- a kind and M6 it is chosen out of O, S, and Te -- at least -- a kind, p, and q Each 0.001-10r The number of 1.00-50 is expressed.

[0018] Hereafter, the configuration of the non-water rechargeable battery by the 1 operation gestalt of this invention is explained in detail.

[0019] As for the nonaqueous electrolyte used for the non-water rechargeable battery of this invention, a part for 50 ppm or less and a free acid is characterized by 2 ppm or more being 100 ppm or less by the water content as HF more than 0.5 ppm an annular carbonate, a chain-like carbonate, and more than 0.1 volume % including the cyclic ether below 7 volume %. The annular carbonate and chain-like carbonate and cyclic ether of an electrolytic-solution solvent are conventionally known, when using each independently, and when combining and using. Moreover, it is also known that reducing the moisture content and free-acid nature in the electrolytic solution generally will improve the charge-and-discharge

stability of a rechargeable battery. However, when a water content uses the negative-electrode material which has a cycle stabilization effect with remarkable the amount of [50 ppm or less and] free acid controlling to 2 ppm or more 100 ppm or less as HF, and is stated to especially the back more than 0.5 ppm more than 0.1 volume % including the cyclic ether below 7 volume %, it is new discovery that coexistence of high capacity and a cycle stability can be aimed at.

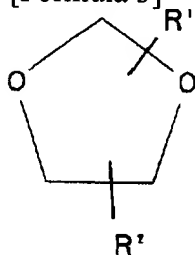
[0020] As an annular carbonate which can be used by this invention, ethylene carbonate, propylene carbonate, 1, 2-butylene carbonate, 2, 3-butylene carbonate, 1, 2-pentene carbonate, 2, and 3-pentene carbonate can be mentioned, for example. Especially ethylene carbonate is desirable of these.

[0021] As a chain-like carbonate, a carbon number can use the carbonate of the shape of a chain which is 3-8. Of these, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, dipropyl carbonate, methylethyl carbonate, methyl propyl carbonate, and ethyl propyl carbonate are desirable. Especially desirable things are dimethyl carbonate and diethyl carbonate. You may use dimethyl carbonate and diethyl carbonate together.

[0022] As cyclic ether which can be used in this invention, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, 1, 3-dioxane, 1, 4-dioxane, trioxanes, and these derivatives can be mentioned, for example. They are 1, 3-dioxolane, 1, 3-dioxane, 1, and 4-dioxanes and these derivatives, 1 expressed with the following general formula (1), 3-dioxolane, and its derivative more preferably.

[0023]

[Formula 3]



[0024] Even if it is the same respectively the inside R1 and R2 of a formula, it may differ, and it expresses a hydrogen atom or an eight or less-carbon number alkyl group. more -- desirable -- a hydrogen atom or a four or less-carbon number alkyl group -- they are a hydrogen atom, a methyl group, or an ethyl group especially preferably For example, the 1, 3-dioxolane, 2-methyl -1, 3-dioxolane, 2, and 2-dimethyl -1, 3-dioxolane, the 4-methyl -1, 3-dioxolane, the 2-ethyl -1, 3-dioxolane, the 4-ethyl -1, 3-dioxolane, the 2-methyl-4-ethyl -1, 3-dioxolane, etc. can be mentioned.

[0025] the mixing ratio of each solvent in the nonaqueous electrolyte of this invention -- the case of a rate where five to 30 volume % and a chain-like carbonate are [60 to 90 volume % and cyclic ether] 0.1 to 7 volume %s for an annular carbonate is desirable For an annular carbonate, ten to 28 volume % and a chain-like carbonate are [67 to 88 volume % and cyclic ether] the mixed proportion of 0.2 - 6 volume % more preferably. An annular carbonate is the case where 15 to 26 volume % and a chain-like carbonate are [71 to 85 volume % and cyclic ether] 0.3 to 5 volume %s, especially preferably.

[0026] Otherwise, the organic solvent of non-proton nature, such as gamma-butyrolactone, methyl formate, methyl-acetate, 1, 2-dimethoxyethane, dimethyl sulfoxide, formamide, dimethylformamide, acetonitrile, nitromethane, ethyl monochrome glyme, trialkyl phosphate, trimethoxy ethane, sulfo run, 3-methyl-2-oxazolidinone, ethyl ether, 1, and 3-propane ape ton, can be added to the nonaqueous electrolyte of this invention.

[0027] As a supporting electrolyte which can be used for the nonaqueous electrolyte of this invention, Li salts, such as LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆ and LiSbF₆, LiB10Cl10, a low-grade aliphatic carboxylic-acid lithium, LiAlCl₄, LiCl, LiBr and LiI, a ***** borane lithium, and 4 phenyl lithium borate, can be mentioned, and these kinds or two sorts or more can be mixed and used, for example. Use of LiBF₄ or LiPF₆ is desirable especially. Furthermore, using combining LiBF₄ and LiPF₆ is desirable.

[0028] Although especially the concentration of a supporting electrolyte is not limited, its 0.2-3 mols per

11. of electrolytic solutions are desirable. Although especially the amount that adds these electrolytes in a cell is not limited, it can do texture ***** suitably with the amount of an electrode material, or the size of a cell.

[0029] The moisture content which the electrolyte of this invention contains has as few desirable one as possible. 50 ppm or less have desirable moisture content, 40 ppm or less are more desirable, and especially 30 ppm or less are desirable. Although the lower limit of a moisture content has the lower desirable one, it is difficult to control below into 0.5 ppm. In order to lessen moisture content, while the organic solvent and supporting electrolyte which are used when producing an electrolyte are fully dehydrated beforehand, it is required to maintain the ambient atmosphere at the time of production at the status of low humidity. As for the ambient atmosphere at the time of electrolyte production, it is good less than [minus 40 degree C] and to set a dew-point as less than [minus 50 degree C] more preferably. As for the produced electrolyte, it is desirable to save under the ambient atmosphere of the same low humidity. A moisture content can be measured with usual curl Fischer water measurement equipment.

[0030] A part for the free acid of this invention has desirable 100 ppm or less, its 80 ppm or less are more desirable, and especially its 60 ppm or less are desirable. Although the lower one of a lower limit is desirable, it is difficult to make it 2 ppm or less in cost. In this invention, the amount of free acid is HF. As a raw material of a supporting electrolyte, the case where an unreacted part is carried in, and a supporting electrolyte decompose under presence of moisture, and HF may be generated. Therefore, it is effective for refining of a supporting electrolyte and elimination of moisture making the amount of free acid decrease. A part for a free acid can be decided by the technique of using the bromthymol blue as an indicator, carrying out a neutralization titration using the decinormal NaOH aqueous solution, and measuring etc.

[0031] Hereafter, other materials and manufacture technique for making the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention are explained in full detail. positive and the negative electrode used for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention -- a positive electrode -- a mixture or a negative electrode -- a mixture can be painted on the current collection field and can be made a positive electrode or a negative electrode -- a positive active material or a negative-electrode material others can be looked like [a mixture], respectively, and can contain an electric conduction agent, a binder, a dispersant, a filler, an ion electric conduction agent, a pressure reinforcement agent, and various additives in it, respectively

[0032] As for the negative-electrode material used by this invention, it is desirable that it is mainly amorphous at the time of cell inclusion. Mainly, an amorphous substance is an object which has the broadcloth dispersion band which has the summit from 20 degrees to 40 degrees with 2theta value with the X-ray diffraction method which is said here, and which used CuK alpha rays, and you may have a crystalline diffraction line. the strongest intensity is 500 or less times of the diffraction line intensity of the summit of the broadcloth dispersion band looked at by 20 degrees or more 40 degrees or less with 2theta value among the crystalline diffraction lines preferably looked at by 40 degrees or more 70 degrees or less with 2theta value by the X-ray diffraction using CuK alpha rays -- desirable -- further -- desirable -- 100 or less times -- it is -- especially -- desirable -- 5 or less times -- it is -- most -- desirable -- It is not having a crystalline diffraction line.

[0033] As for the negative-electrode material used by this invention, being expressed with the following general formula (2) is desirable.

M1 M2 pM4 qM6 r General formula (2)

The inside of a formula, M1, and M2 It is it a kind that it is few as being chosen out of Si, germanium, Sn, Pb, P, B, aluminum, and Sb in difference, and is Si, germanium, Sn, P, B, and aluminum preferably, and they are Si, Sn, P, B, and aluminum especially preferably. M4 It is it a kind that it is few as being chosen out of Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, calcium, Sr, and Ba, and is K, Cs, Mg, and calcium preferably, and they are Cs and Mg especially preferably. M6 It is it a kind that it is few as being chosen out of O, S, and Te, is O and S preferably, and is O especially preferably. p q It is 0.001-10 respectively, is 0.01-5 preferably, and is 0.01-2 especially preferably. r is 1.00-50, is 1.00-26 preferably, and is 1.02-6

especially preferably. M1 and M2 Even if especially a valence is not limited and is an independent valence, it may be the mixture of each valence. Moreover, M1, M2, and M4 A ratio is M2. And M4 M1 It can receive, can be made to change continuously in the domain of the 0.001-10 mol equivalent, responds to it, and is M6. An amount (it sets to a general formula (2) and is the value of r) also changes continuously.

[0034] Also in the compound mentioned above, it sets to this invention, and is M1. The case where it is Sn is desirable and is expressed with a general formula (3).

[0035]

SnM3 pM5 qM7 r General formula (3)

The inside of a formula, and M3 It is it a kind that it is few as being chosen out of Si, germanium, Pb, and P, B and aluminum, and is Si, germanium, and P, B and aluminum preferably, and they are Si, and P, B and aluminum especially preferably. M5 It is it a kind that it is few as being chosen out of Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, calcium, Sr, and Ba, is Cs and Mg preferably, and is Mg especially preferably. M7 It is it a kind that it is few as being chosen out of O and S, and is O preferably. p q It is 0.001-10 respectively, is 0.01-5 preferably, is 0.01-1.5 still preferably, and is 0.7-1.5 especially preferably. r It is ** 1.00-50, is 1.00-26 preferably, and is 1.02-6 especially preferably.

[0036] Although the example of the negative-electrode material of this invention is shown below, this invention is not limited to these. SnAl0.4 B0.5 P0.5 K0.1 O3.65 and SnAl0.4 B0.5 P0.5 Na0.2 O3.7, SnAl0.4 B0.3 P0.5 Rb0.2 O3.4, SnAl0.4 B0.5 P0.5 Cs0.4 O3.65, SnAl0.4 B0.5 P0.5 K0.1

germanium0.05O3.85, SnAl0.4 B0.5 P0.5 K0.1 Mg0.1 germanium0.02O3.83, and SnAl0.4 B0.4 P0.4 O3.2, SnAl0.3 B0.5 P0.2 O2.7 and SnAl0.3 B0.5 P0.2 O2.7, SnAl0.4 B0.5 P0.3 Ba0.08Mg0.08O3.26, SnAl0.4 B0.4 P0.4 Ba0.08O3.28, and SnAl0.4 B0.5 P0.5 O3.6, SnAl0.4 B0.5 P0.5 Mg0.1 O3.7 and

[0037] SnAl0.5 B0.4 P0.5 Mg0.1 F0.2 O3.65 and SnB0.5 P0.5 Li0.1 Mg0.1 F0.2 O3.05, SnB0.5 P0.5 K0.1 Mg0.1 F0.2 O3.05, SnB0.5 P0.5 K0.05Mg0.05F0.1 O3.03, and SnB0.5 P0.5 K0.05Mg0.1 F0.2 O3.03, SnAl0.4 B0.5 P0.5 Cs0.1 Mg0.1 F0.2 O3.65, SnB0.5 P0.5 Cs0.05Mg0.05F0.1 O3.03, and SnB0.5 P0.5 Mg0.1 F0.1 O3.05 and SnB0.5 P0.5 Mg0.1 F0.2 O3, SnB0.5 P0.5 Mg0.1 F0.06O3.07, SnB0.5 P0.5 Mg0.1 F0.14O3.03, SnPBa0.08O3.58, SnPK0.1 O3.55, SnPK0.05Mg0.05O3.58, and SnPCs0.1 O3.55, [0038] SnPBa0.08F0.08O3.54 and SnPK0.1 Mg0.1 F0.2 O3.55,

SnPK0.05Mg0.05F0.1 O3.53, SnPCs0.1 Mg0.1 F0.2 O3.55, SnPCs0.05Mg0.05F0.1 O3.53, and Sn1.1 aluminum0.4 B0.2 P0.6 Ba0.08F0.08O3.54, Sn1.1 aluminum0.4 B0.2 P0.6 Li0.1 K0.1 Ba0.1 F0.1 O3.65, Sn1.1 aluminum0.4 B0.4 P0.4 Ba0.08O3.34, and Sn1.1 aluminum0.4 PCs0.05O4.23, Sn1.1 aluminum0.4 PK0.05O4.23, and Sn1.4 aluminum0.5 B0.3 P0.4 Cs0.2 O3.5, Sn1.2 aluminum0.4 B0.2 P0.6 Ba0.08O3.68 and Sn1.2 aluminum0.4 B0.2 P0.6Ba0.08F0.08O3.64, Sn1.2 aluminum0.4 B0.2 P0.6 Mg0.04Ba0.04O3.68, Sn1.2 aluminum0.4 B0.3 P0.5 Ba0.08O3.58, [0039] Sn1.3 aluminum0.3 B0.3 P0.4 Na0.2 O3.3, Sn1.3 aluminum0.2 B0.4 P0.4 calcium0.2 O3.4, Sn1.3 aluminum0.4 B0.4 P0.4 Ba0.2 O3.6, Sn1.4 aluminum0.4 PK0.2 O4.6, Sn1.4 aluminum0.2 Ba0.1 PK0.2 O4.45, and Sn1.4 aluminum0.2 Ba0.2 PK0.2 O4.6, Sn1.4 aluminum0.4 Ba0.2 PK0.2 Ba0.1 F0.2 O4.9, Sn1.4 aluminum0.4 PK0.3 O4.65 and Sn1.5 aluminum0.2 PK0.2 O4.4, Sn1.5 aluminum0.4 PK0.1 O4.65, Sn1.5 aluminum0.4

PCs0.05O4.63, Sn1.5 aluminum0.4 PCs0.05Mg0.1 F0.2 O4.63, and SnSi0.5 aluminum0.1 B0.2 P0.1 calcium0.4 O3.1, SnSi0.4 aluminum0.2 B0.4 O2.7, SnSi0.5 aluminum0.2 B0.1 P0.1 Mg0.1 O2.8, and [0040] SnSi0.6 aluminum0.2 B0.2 O2.8, SnSi0.5 aluminum0.3 B0.4 P0.2 O3.55 and SnSi0.5

aluminum0.3 B0.4 P0.5 O4.30 and SnSi0.6 aluminum0.1 B0.1 P0.3 O3.25, SnSi0.6 aluminum0.1 B0.1 P0.1 Ba0.2 O2.95, SnSi0.6 aluminum0.1 B0.1 P0.1 calcium0.2 O2.95, and SnSi0.6 aluminum0.4 B0.2 Mg0.1 O3.2, SnSi0.6 aluminum0.1 B0.3 P0.1 O3.05, and SnSi0.6 aluminum0.2 Mg0.2 O2.7, SnSi0.6 aluminum0.2 calcium0.2 O2.7 and SnSi0.6 aluminum0.2 P0.2 O3, SnSi0.6 B0.2 P0.2 O3, SnSi0.8 aluminum0.2 O2.9, SnSi0.8 aluminum0.3 B0.2 P0.2 O3.85, SnSi0.8 B0.2 O2.9, and [0041] SnSi0.8 Ba0.2 O2.8 and SnSi0.8 Mg0.2 O2.8, SnSi0.8 calcium0.2 O2.8 and SnSi0.8 P0.2 O3.1, Sn0.9 Mn0.3 B0.4 P0.4 calcium0.1 Rb0.1 O2.95 and Sn0.9 Fe0.3 B0.4 P0.4 calcium0.1 Rb0.1 O2.95 and Sn0.8 Pb0.2 calcium0.1 P0.9 O3.35 and Sn0.3 germanium0.7 Ba0.1 P0.9 O3.35 and Sn0.9 Mn0.1 Mg0.1 P0.9 O3.35, Sn0.2 Mn0.8 Mg0.1 P0.9 O3.35, Sn0.7 Pb0.3 calcium0.1 P0.9 O3.35, Sn0.2 germanium0.8 Ba0.1 P0.9 O3.35 [0042] A negative-electrode material is calcinated, for example and is obtained. The chemical

formula of the compound which baking was carried out [above-mentioned] and obtained is computable from the weight difference of the fine particles before and behind baking as an inductively-coupled-plasma (ICP) emission spectrochemical analysis and a shortcut method as a measuring method.

[0043] Although it is good until it approximates it to the deposition potential of the light metal, although 50-700 mol% per negative-electrode material of the amount of light metal insertions to the negative-electrode material of this invention is desirable, it is especially desirable, for example, [100-600 mol% of] They are so desirable that there are many the burst sizes to the amount of insertions. The insertion technique of a light metal has electrochemical, chemical, and the desirable thermal technique. The electrochemical technique has the technique of inserting electrochemically the light metal contained in a positive active material, and the desirable technique of inserting directly electrochemically from a light metal or its alloy. The chemical technique has the technique of making it react with the mixture with a light metal, a contact, or an organic metal, for example, a butyl lithium etc. The electrochemical technique and the chemical technique are desirable. Especially this light metal has a lithium or a desirable lithium ion.

[0044] In this invention, by mainly using the compound shown by the general formula (2) which was shown above, and (3) as a negative-electrode material, and the charge-and-discharge cycle property was more excellent, safety is high at high discharge voltage and high capacity, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery excellent in the current characteristic can be obtained. In this invention, the outstanding effect's especially being acquired is using the compound with which Sn's is contained and the valence of Sn exists by divalence as a negative-electrode material. It can ask for the valence of Sn by chemical-titration operation. For example, it can analyze by the technique of a publication to 165 pages of Physics and Chemistry of Glasses Vol.8 No.4 (1967). Moreover, it is also possible to determine from the Knight shift by solid-state nuclear-magnetic-resonance (NMR) measurement of Sn. For example, it sets to broad measurement and metal Sn (Sn of 0 **s) is Sn (CH₃)₄. To receiving and a peak appearing in a low magnetic field extremely with near 7000 ppm, in SnO (= divalence), it appears near 100 ppm, and appears near -600 ppm by SnO₂ (=4 **). Thus, since a Knight shift is greatly dependent on the valence of Sn which is a central metal when it has the same ligand, the decision of a valence is attained in the peak position for which it was asked by 119 Sn-NMR measurement.

[0045] Various compounds can be included in the negative-electrode material of this invention. For example, transition metals (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, a lanthanoids system metal, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg) and a periodic-table 17 group element (F, Cl) can be included. Moreover, the dopant of the various compounds (for example, compound of Sb, In, and Nb) which raise electronic-conduction nature may also be included. 0-20 mol% of the amount of the compound to add is desirable.

[0046] the synthesis method of the multiple oxide which makes a subject the oxide shown by the general formula (2) in this invention, and (3) -- the calcinating method and a solution method -- any technique is employable

[0047] For example, it is M1 when the calcinating method is explained in detail. A compound and M2 A compound and M4 What is necessary is to mix a compound (for Si, germanium, Sn, Pb, P, B, aluminum, Sb, and M4 to be Mg, calcium, Sr, and Ba in difference for M1 and M2), and just to make it calcinate. As an Sn compound, for example, SnO, SnO₂, and Sn₂O₃, Sn₃O₄, Sn₇O₁₃ and H₂O, Sn₈O₁₅, the hydroxylation first tin, The oxy-hydroxylation second tin, a stannous acid; a tin, the phosphoric-acid first tin, an ortho stannic acid, a metastannic acid, the Para stannic acid, a tin, the fluoridation second tin, a tin salt, a stannic chloride, the pyrophosphoric-acid first tin, Lynn-ized tin, the sulfuration first tin, a tin bisulfide, etc. can be mentioned.

[0048] As an Si compound, hydro silane compounds, such as alkoxysilane compounds, such as organosilicon compounds, such as SiO₂, SiO, a tetramethylsilane, and a tetraethyl silane, a tetramethoxy silane, and a tetrapod ethoxy silane, and a ***** hydro silane, can be mentioned.

[0049] As a germanium compound, alkoxy germanium compounds, such as GeO₂, GeO, a germanium tetrapod methoxide, and germanium tetrapod ethoxide, etc. can be mentioned.

[0050] As a Pb compound, PbO₂, PbO, Pb₂O₃, Pb₃O₄, a lead nitrate, a lead carbonate, a lead formate,

lead acetate, a lead tetraacetate, tartaric-acid lead, lead *****, lead diisopropoxide, etc. can be mentioned.

[0051] As a P compound, a phosphorus pentaoxide, phosphorus oxychloride, a phosphorus pentachloride, a phosphorus trichloride, phosphorus tribromide, a trimethyl phosphoric acid, a triethyl phosphoric acid, a ***** pill phosphoric acid, the pyrophosphoric-acid first tin, phosphoric-acid boron, etc. can be mentioned.

[0052] B compound ***** -- for example, 32 boron oxide and boron trichloride -- boron, a boron carbide, a way acid, way acid *****, way acid triethyl, tripropyl borate, way acid tributyl, Lynn-ized boron, phosphoric-acid boron, etc. can be mentioned 3 bromuration

[0053] As an aluminum compound, an aluminum oxide (an alpha alumina, beta alumina), an aluminum silicate, aluminum tree iso-propoxide, tellurous-acid aluminum, an aluminum chloride, ****-ized aluminum, Lynn-ized aluminum, an aluminium phosphate, lactic-acid aluminum, way acid aluminum, sulfuration aluminum, an aluminum sulfate, ****-ized aluminum, etc. can be mentioned.

[0054] As a Sb compound, for example, 3 oxidization 2 antimony, triphenyl antimony, etc. can be mentioned.

[0055] As Mg, calcium, Sr, and a Ba compound, each oxidization salt, a hydroxylation salt, a carbonate, phosphate, a sulfate, a nitrate, an aluminium compound, etc. can be mentioned.

[0056] As baking conditions, it is 6 degrees C or more 2000 degrees C or less that it is 2000 degrees C or less of 4 degrees-C [or more]/m programming rates as a programming rate desirable still preferably. Are 10 degrees C or more 2000 degrees C or less, and it is especially preferably desirable that it is [250 degrees-C or more] 1500 degrees C or less as burning temperature. It is 350 degrees C or more 1500 degrees C or less still preferably, and is 500 degrees C or more 1500 degrees C or less especially preferably. And it is desirable that it is 100 or less hours 0.01 hours or more as a firing time. It is 70 or less hours 0.5 hours or more still preferably, and is 20 or less hours 1 hour or more especially preferably. And as a temperature fall speed, it is below 4 degrees-Cor more 107 ** that it is below 2 degrees-C[or more]/m 107 ** desirable still preferably, and it is below 6 degrees-Cor more 107 ** especially preferably, and is below 10 degrees-Cor more 107 ** especially preferably.

[0057] The programming rate in this invention is a mean velocity of a temperature rise until it reaches "80% of burning temperature (** display)" from "50% of burning temperature (** display)", and the temperature fall speed in this invention is a mean velocity of a temperature reduction until it reaches "50% of burning temperature (** display)" from "80% of burning temperature (** display)."

[0058] You may cool in a firing furnace and a temperature fall is again taken out out of a firing furnace, for example, may be supplied underwater and may be cooled. moreover, the gun method, the Hammer-Anvil method, and the slap method given in 217 pages (Gihodo Shuppan Co., Ltd. publication 1987) of ceramic processings -- a - gas atomizing method, the plasma-spraying method, a centrifugal quenching method, and melt Super-quenching methods, such as the drag method, can also be used. Moreover, you may cool using the single roller method given in 172 pages (Maruzen 1991) of new-glass handbooks, and a congruence roller. In the case of the material which carries out melting during baking, you may take out a baking object continuously, supplying a raw material during baking. It is desirable to stir a melt in the case of the material which carries out melting during baking.

[0059] Oxygen content is the ambient atmosphere below 5 volume % preferably, and the baking gas ambient atmosphere is the inert gas ambient atmosphere still preferably. Nitrogen, an argon, helium, a krypton, a xenon, etc. are mentioned as inert gas.

[0060] The mean grain size of the compound shown by the general formula (2) used by this invention and (3) is 0.1-60 micrometers. It is desirable and is 1.0-30 micrometers. It is especially desirable and is 2.0-20 micrometers. It is still desirable. In order to make it a predetermined grain size, the grinder and classifier which were known well are used. For example, a mortar, a ball mill, a sand mill, a vibration ball mill, a satellite ball mill, a planet ball mill, a revolution draft type jet mill, a screen, etc. are used. At the time of trituration, wet grinding which made organic solvents, such as water or a methanol, live together can also be performed if needed. It is desirable to perform a classification in order to consider as a desired particle size. As the classification technique, there is especially no limitation and it can use a

screen, a pneumatic-elutriation machine, an elutriation, etc. if needed. A classification can use a dry type and wet.

[0061] It is desirable to mix and compound so that it may use and depend by this invention and the mole ratio of the sum of a lithium compound / transition-metals compound (at least one sort chosen out of Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Mo, and W with transition metals here) may be set to 0.3-2.2 as a desirable lithium inclusion transition-metals oxide positive-electrode material. As an especially desirable lithium inclusion transition-metals oxide positive-electrode material with which it is used by this invention, it is desirable to mix and compound so that the mole ratio of the sum of a lithium compound / transition-metals compound (at least one sort chosen out of V, Cr, Mn, Fe, Co, and nickel with transition metals here) may be set to 0.3-2.2.

[0062] It is desirable that the especially desirable lithium inclusion transition-metals oxide positive-electrode material used by this invention is Lix QOy (Q is mainly the transition metals in which a kind contains Co, Mn, nickel, V, and Fe at least, $x=0.2-1.2$, and $y=1.4-3$ here). As Q, you may mix aluminum, Ga, In, germanium, Sn, Pb, Sb, Bi, Si, P, B, etc. in addition to transition metals. 0-30 mol% of the amount of mixtures is desirable to transition metals.

[0063] As a still desirable lithium inclusion metallic-oxide positive-electrode material used by this invention Lix CoO₂, Lix NiO₂, Lix MnO₂, and Lix Coa nickel1-a O₂, Lix Cob V1-b Oz and Lix Cob Fe1-b O₂, Lix Mn₂ O₄, Lix Mnc Co2-c O₄, and Lix Mnc nickel2-c O₄, Lix Mnc V2-c O₄ and Lix Mnc Fe2-c O₄ (it is $x=0.02-1.2$, $a=0.1$ to 0.9 , $b=0.8$ to 0.98 , $c=1.6-1.96$, and $z=2.01-2.3$ here) are raised.

[0064] As most desirable lithium inclusion transition-metals oxide positive-electrode material used by this invention Lix CoO₂, Lix NiO₂, Lix MnO₂, and Lix Coa nickel1-aO₂, Lix Mn₂ O₄ and Lix Cob V1-b Oz (it is $x=0.02-1.2$, $a=0.1$ to 0.9 , $b=0.9$ to 0.98 , and $z=2.01-2.3$ here) are raised. Here, the above-mentioned x value is a value before charge-and-discharge start, and is fluctuated by charge and discharge.

[0065] If it is the electronic-conduction nature material which does not cause a chemical change in the constituted cell as a conductive carbon compound which can be used by this invention, it is good anything. As an example, carbon black, such as graphite, such as artificial graphites, such as the elevated-temperature baking fields, such as natural graphites, such as a flaky graphite, a scale-like graphite, and an earthy graphite, petroleum coke, coal corks, celluloses, a saccharide, and a mesophase pitch, and a vapor-growth graphite, acetylene black, furnace black, ***** black, channel black, lamp black, and thermal black, an asphalt pitch, a coal tar, active carbon, a meso fuze pitch, a poly-acene, etc. can be raised. Of these, graphite and carbon black are desirable.

[0066] As electric conduction agents other than a carbon system, independent or such mixture can be included for conductive metallic oxides, such as conductive whiskers, such as metal powders, such as conductive fiber, such as a metal fiber, copper, nickel, aluminum, and silver, a zinc oxide, and a potassium titanate, and titanium oxide, etc. if needed.

[0067] the mixture of an electric conduction agent -- as for the addition to a layer, it is desirable that it is 6 - 50 % of the weight to a negative-electrode material or a positive-electrode material, and it is especially desirable that it is 6 - 30 % of the weight in carbon or a graphite, it is 6 - 20 % of the weight -- especially, it is desirable

[0068] the electrode used by this invention -- as a binder for holding a mixture, kinds of the polymer which has polysaccharide, thermoplastics, and rubber elasticity, or such mixture can be used As a desirable binder, starch, a carboxymethyl cellulose, A cellulose, a diacetyl cellulose, a methyl cellulose, a hydroxyethyl cellulose, Hydroxypropylcellulose, alginic-acid Na, a polyacrylic acid, Polyacrylic-acid Na, a polyvinyl phenol, a polyvinyl methyl ether, Polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, a polyacrylamide, Water-soluble polymers, such as ***** (meta) acrylate and a styrene-maleic-acid copolymer, Polyvinyl chloride, poly-tetrapod ***** ethylene, a polyvinylidene fluoride, A tetrapod ***** ethylene-hexa ***** propylene copolymer, a vinylidene fluoride-tetrapod ***** ethylene-hexa ***** propylene copolymer, Polyethylene, polypropylene, an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), Sulfonation EPDM, a polyvinyl-acetal resin, a methylmetaacrylate, The acrylic-ester (meta) copolymer containing acrylic esters (meta), such as 2-ethylhexyl acrylate The polyvinyl

ester copolymer containing vinyl esters, such as an acrylic-ester-acrylonitrile copolymer and vinyl acetate, (Meta) A styrene-butadiene copolymer, an acrylonitrile-butadiene copolymer, A polybutadiene, neoprene rubber, a fluororubber, a polyethylene oxide, An emulsion (latex) or suspensions, such as a polyester polyurethane resin, a polyether polyurethane resin, a polycarbonate polyurethane resin, polyester resin, phenol resin, and an epoxy resin, can be mentioned. The latex of a polyacrylic ester system, a carboxymethyl cellulose, a polytetrafluoroethylene, and a polyvinylidene fluoride are especially desirable.

[0069] these binders are independent -- or it can mix and use if there are few additions of the binder -- an electrode -- the holding power and cohesive force of a mixture are weak, again, if cycle nature is bad and there is, an electrode volume will increase, an electrode unit volume or the capacity per unit weight will decrease, conductivity will fall further, and capacity will decrease [too many] Although especially the addition of a binder is not limited, its 1 - 30 % of the weight is especially desirable, and its 2 - 10 % of the weight is desirable.

[0070] the negative electrode of this invention -- a mixture or a positive electrode -- a mixture -- it is desirable to perform adjustment of a paste by the drainage system

[0071] a mixture -- adjustment of a paste mixes an active material and an electric conduction agent first, adds and carries out kneading mixture of a binder (the suspension of resin fine particles, or emulsion (latex)-like thing), and the water, and succeedingly, it can distribute by stirring mixers, such as a mixer, a homogenizer, a dissolver, a planetary mixer, a paint shaker, and a sand mill, and the disperser, and it can be performed

[0072] the adjusted mixture of a positive active material or a negative-electrode active material -- on the current collection field, a paste is applied, (coat) dried and compressed and is mainly used Although an application can be performed by various technique, the reverse-video rolling method, the direct rolling method, the blade method, the knife method, the extrusion method, the curtain method, the gravure method, the bar method, the dipping method, and the squeeze method can be mentioned, for example. The blade method, the knife method, and the extrusion method are desirable. As for an application, it is desirable to carry out the speed for 0.1-100m/. in this case, a mixture -- it can double with the liquid nature of a paste, and a drying property, and the surface state of a good application layer can be obtained by selecting the above-mentioned method of application Although the thickness, the length, and width of the application layer are decided with the size of a cell, the thickness of an application layer is in the status compressed after xeransis, and especially its 1-2000 micrometers are desirable.

[0073] the technique generally adopted can be used and independent [in hot blast, a vacuum, infrared radiation, far infrared rays, an electron ray, and a damp wind] as a pellet, or the xeransis for moisture elimination of a sheet or the dehydration technique, -- or it can combine and use The domain of temperature of 80-350 degrees C is desirable, and its domain which is 100-250 degrees C is especially desirable. moisture content -- the cell whole -- 2000 ppm or less -- desirable -- a positive electrode -- a mixture and a negative electrode -- it is desirable to make it 500 ppm or less in a mixture or an electrolyte, respectively in respect of charge-and-discharge cycle nature

[0074] a sheet-like electrode -- although compression of a mixture can use the press technique generally adopted, a die-press method and its calender pressing method are especially desirable Especially press ** is 2 10kg/cm 2-3t/cm, although not limited. It is desirable. The press speed of the calender pressing method has the amount of desirable 0.1-50m/. Press temperature has desirable room temperature -200 degree C.

[0075] As quality of the material, in a positive electrode, it is aluminum, stainless steel, nickel, titanium, or these alloys, the base materials, i.e., the current collection field, of the positive electrode which can be used by this invention, and a negative electrode, they are copper, stainless steel, nickel, titanium, or these alloys at a negative electrode, and are a foil, an expanded metal, punching metal, and a wire gauze as gestalt. Especially, in a positive electrode, copper foil is desirable to an aluminum foil and a negative electrode.

[0076] The separator which can be used by this invention has large ion transmittance, and it has a predetermined mechanical strength, and that what is necessary is just an insulating thin film, as quality

of the material, an olefin system polymer, a fluorine system polymer, a cellulose system polymer, a polyimide, nylon, a glass fiber, and an alumina fiber are used, and a nonwoven fabric, textile fabrics, and a microporosity film are used as gestalt. Especially, as quality of the material, the mixture of polypropylene, polyethylene, polypropylene, the mixture of polyethylene and polypropylene, and Teflon and the mixture of polyethylene and Teflon are desirable, and what is a microporosity film as gestalt is desirable. Especially, the microporosity film whose thickness and aperture is 0.01-1 micrometer and is 5-50 micrometers is desirable.

[0077] Drawing 1 is a cross section showing an example of a cylinder type cell. The configuration of a cell is applicable to both a button, coin, a sheet, a cylinder, an angle, etc. A cell inserts in the cell can 2 the electrode sheets 4 and 5 wound with a pellet, the shape of a sheet, and the separator 3, connects an electrode with a can electrically, and the electrolytic solution 6 is poured in, and it obturates and forms it. The internal free-wheel-plate field 10 equipped with the ring 11 fits into the up opening of the cell can 2 through the gasket made from polypropylene 1, and the positive-electrode cap 8 who serves as a positive-electrode terminal is exposed in the upper part. At this time, a relief valve 7 (explosion-proof valve element) can be used as an obturation plate. Furthermore, in order to guarantee the safety of a cell, it is desirable to use the PTC element 9.

[0078] As quality of the material, the closed-end cell sheathing cans which can be used by this invention are the steel plate which performed nickel plating, stainless steel plates (SUS304, SUS304L, SUS304N, SUS316, SUS316L, SUS430, SUS444, etc.), the stainless steel plate (same as the above) which performed nickel plating, aluminum or its alloy, nickel, titanium, and copper, and are perfect circle form, tubed one, ellipse form, tubed one, square, tubed, and rectangle, tubed as a configuration. Especially when a sheathing can serves as a negative-electrode terminal, a stainless steel plate and the steel plate which performed nickel plating are desirable, and when a sheathing can serves as a positive-electrode terminal, a stainless steel plate, aluminum, or its alloy is desirable.

[0079] the mixture of the shape of this sheet -- an electrode is rolled or fractured, is inserted in a can, connects a sheet with a can electrically, pours in an electrolyte, and forms a cell can using an obturation plate. At this time, a relief valve can be used as an obturation plate. It may be equipped with the various safe elements known from the former besides a relief valve. For example, a fuse, bimetal, PTC (positive temperature coefficient) element, etc. are used as an overcurrent-protection element. Moreover, the technique, the gasket crack technique, or the obturation plate crack technique of putting a cut into a cell can can be used for the others of a relief valve as a cure of internal pressure elevation of a cell can. Moreover, you may make the circuit which built the surcharge and the cure against an overdischarge into the charge machine provide.

[0080] Although an electrolyte may pour in the whole quantity at once, it is desirable to carry out by dividing into two or more phases. When dividing and pouring into two or more phases, the composition (for example, the solution which melted lithium salt in the non-aqueous solvent or non-aqueous solvent with viscosity higher than the aforementioned solvent after pouring in the solution which melted lithium salt in the non-aqueous solvent or the non-aqueous solvent injection) which is different also by the same composition is sufficient as each liquid. Moreover, a cell can may be decompressed for compaction of electrolytic injection time etc. (preferably 500 - 1 torr, more preferably 400 - 10 torr), or you may perform applying a centrifugal force and a ultrasonic wave to a cell can.

[0081] The metal and alloy with electrical conductivity can be used for a can or a lead plate. For example, metals or those alloys, such as iron, nickel, titanium, chromium, molybdenum, copper, and aluminum, are used. Well-known technique (electric welding of an example, a direct current, or an alternating current, laser welding, ultrasonic welding) can be used for the welding process of a cap, a can, a sheet, and a lead plate. The compound and mixture which are known from the former, such as asphalt, can be used for the sealing compound for obturation.

[0082] As quality of the material, they are an olefin system polymer, a fluorine system polymer, a cellulose system polymer, a polyimide, and a polyamide, from organic-solvent-proof nature and low-water-flow part permeability, the gasket which can be used by this invention has a desirable olefin system polymer, and especially its polymer of a propylene subject is desirable. Furthermore, it is

desirable that it is the block-copolymerization polymer of a propylene and ethylene.

[0083] The cell of this invention is covered with a sheathing material if needed. As a sheathing material, there are a thermal-contraction tube, an adhesive tape, a metal film, paper, cloth, coating, a plastics case, etc. Moreover, the fraction of sheathing discolored with heat in part at least is prepared, and the heat history in use may be made to be known.

[0084] The cell of this invention constructs two or more in series and/or in parallel if needed, and is contained by the cell pack.